

1	2	3	4	5	6
---	---	---	---	---	---

EXAMEN PROPÉDEUTIQUE

25 JANVIER 2019

CORRIGÉ

Consignes importantes

- La durée globale de l'épreuve est de **3 heures 00 min.**
- Le recueil de feuilles de réponses doit être **signé au bas de la page 16.**
- On ne pourra quitter la salle d'examen qu'après avoir rendu **définitivement** sa copie et signé le registre des participants.
- En dehors du matériel d'écriture normal et de feuilles de brouillon vierges, seul l'usage d'un **formulaire de 2 côtés de page A4 au maximum** et d'une **calculatrice scientifique** (sans aucun fichier alphanumérique stocké, ni possibilité de communication) est autorisé. Un tableau périodique est fourni à la fin de la donnée de l'épreuve.
- Une **pièce d'identité avec photographie**, le formulaire et la calculatrice doivent être déposés sur le plan de travail et rester visibles pendant toute la durée de l'épreuve.
- Toutes les réponses seront inscrites **à l'encre** sur les pages suivantes, dans les **cadres** gris prévus à cet effet (au besoin, utiliser le verso de la feuille en indiquant clairement "**voir verso**" dans le cadre correspondant).
- Les réponses devront donner **suffisamment d'indications** pour que le correcteur puisse apprécier le raisonnement qui a permis de les obtenir.
- Les feuilles de **brouillon ne seront pas récoltées** à la fin de l'épreuve et ne pourront donc pas être prises en compte.
- Les **résultats numériques** devront être livrés avec leurs **unités.**
- Si au cours de l'épreuve, une **erreur apparente d'énoncé ou une donnée manquante** devait être repérée, on le signalera par écrit sur la copie et poursuivra en expliquant les initiatives qu'on serait amené à prendre.
Les surveillants ne répondront à **aucune** question relative à la donnée.

Problème 1 [12 points]

Un mélange gazeux de volume initial $V_i = 1,00$ L contenant 40 % en volume de méthane CH_4 et 60 % en volume de dioxygène O_2 à une température $T_i = 20,00$ °C et à une pression $P = 700$ Torr est brûlé à pression constante dans un calorimètre parfaitement isolant dont la capacité calorifique totale est de $5'109 \text{ J K}^{-1}$. La capacité calorifique du mélange réactionnel est considérée comme négligeable.

La combustion complète du méthane ne produit que du gaz carbonique CO_2 et de l'eau liquide. Quelle sera la température du calorimètre à l'équilibre, après réaction du mélange gazeux.

Données : Entre 20°C et 25°C :

$$\begin{aligned}\Delta H_f^0(\text{CH}_4) &= -74,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H_f^0(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \\ \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) &= -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H_{\text{vap}}^0(\text{H}_2\text{O}) = +44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

La réaction de combustion s'écrit:



L'enthalpie molaire standard de la réaction peut être calculée par la loi de Hess:

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_f^0(\text{CH}_4) - \Delta H_f^0(\text{O}_2)$$

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta H_{\text{vap}}^0(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 - 44,0 = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^0 = -393,5 + 2 \cdot (-285,8) - (-74,6) - 0 = -890,5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (par mole de } \text{CH}_4 \text{)}.$$

Approximation des gaz parfaits: Dans le mélange gazeux initial, on a :

$$n(\text{CH}_4) = V(\text{CH}_4) \cdot P / (R \cdot T_i) = 0,40 \cdot 1 \cdot (700 / 760) / \{0,0821 \cdot (273,15 + 20,00)\}$$

$$\Rightarrow n(\text{CH}_4) = 1,53 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

De même, on calcule pour O_2 par simple proportion :

$$n(\text{O}_2) = n(\text{CH}_4) \cdot 0,60 / 0,40 = 1,53 \times 10^{-2} \cdot 3/2 = 2,30 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Comme la stoechiométrie de la réaction impose: $n(\text{O}_2) = 2 \cdot n(\text{CH}_4)$, on constate ici que O_2 est le réactif limitant et que CH_4 est en excès.

Le nombre de mol de CH_4 brûlé sera donc $n_r(\text{CH}_4) = n(\text{O}_2) / 2$

$$\Rightarrow n_r(\text{CH}_4) = 2,30 \times 10^{-2} / 2 = 1,15 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

La chaleur transmise au calorimètre durant la combustion est ainsi :

$$q = -\Delta H_r^0 \cdot n_r(\text{CH}_4) = -(-890,5 \text{ kJ mol}^{-1}) \cdot 1,15 \times 10^{-2} \text{ mol} = 10,22 \text{ kJ}.$$

L'échauffement du calorimètre sera :

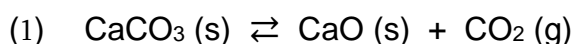
$$\Delta T = q / C_p = 10,22 \times 10^3 \text{ J} / 5109 \text{ J K}^{-1} = 2,00 \text{ K}$$

et sa température finale :

$$T_f = T_i + \Delta T = 293,15 \text{ K} + 2,00 \text{ K} = \underline{\underline{295,15 \text{ K}}} (= \underline{\underline{22,00 \text{ } ^\circ\text{C}}}) .$$

Problème 2 [18 points]

Dans les fours de cimenterie, l'oxyde de calcium CaO est préparé à partir du carbonate de calcium CaCO₃ par la réaction de décarbonation à haute température :



Données :

Composé	$\Delta G_f^\circ [\text{kJ mol}^{-1}]$	$S^\circ [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	$C_{P,m} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
CaCO ₃ (s)	-1127,8	93,0	82,1
CO ₂ (g)	-394,2	213,7	43,2
CaO (s)	-603,6	40,0	36,9

$T = 25^\circ\text{C}$	CaCO ₃ (s)	- 1127,8	93,0	82,1
	CO ₂ (g)	- 394,2	213,7	43,2
	CaO (s)	- 603,6	40,0	36,9

- a) Calculer l'entropie molaire standard de la réaction (1) à une température $T = 298 \text{ K}$.
Comment pouvait-on prévoir le signe de cette grandeur ?

Application de la loi de Hess à l'entropie molaire standard de réaction ΔS_r° :

$$\Delta S_r^\circ = \sum_i n_i \cdot S^\circ(\text{produit})_i - \sum_j n_j \cdot S^\circ(\text{réactif})_j$$

$$\Delta S_r^\circ = 40,0 + 213,7 - 93 = \underline{\underline{+160,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}}.$$

Lors de la réaction, une mole de solide produit une mole de solide et une mole de gaz. L'entropie du système doit donc clairement augmenter $\Rightarrow \Delta S_r^0 > 0$.

- b) Calculer l'enthalpie libre molaire standard de la réaction de décomposition de CaCO_3 à $T = 298 \text{ K}$. La réaction est-elle spontanée à cette température ?

Application de la loi de Hess à l'enthalpie libre molaire standard de réaction ΔG_r^0 :

$$\Delta G_r^0 = \sum_i n_i \cdot \Delta G_f^0(\text{produit})_i - \sum_j n_j \cdot \Delta G_f^0(\text{réactif})_j$$

$$\Delta G_r^0 = -394,2 + (-603,6) - (-1127,8) = \underline{\underline{+130,0 \text{ kJ mol}^{-1}}}.$$

$\Delta G_r^0 > 0 \Rightarrow$ La réaction de décarbonation n'est pas spontanée à $T = 298 \text{ K}$.

- c) On place du carbonate de calcium dans un récipient fermé dans lequel on a préalablement fait le vide. Quelle est la pression de CO_2 atteinte à l'équilibre dans le récipient porté à une température $T = 850 \text{ °C}$?

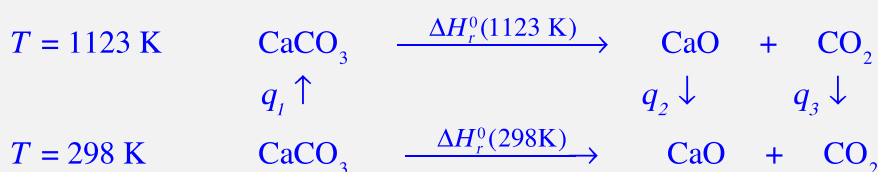
Indications : On considérera que les valeurs de ΔS_r^0 et de $C_{P,m}$ sont indépendantes de la température, alors qu'*a priori* les valeurs de ΔH_r^0 et ΔG_r^0 ne le sont pas.

La pression de CO_2 à l'équilibre pourra être calculée à partir de la constante d'équilibre de la réaction de décarbonation à $T = 850 \text{ °C}$:

$$K = \frac{a(\text{CaO}, s) \cdot a(\text{CO}_2, g)}{a(\text{CaCO}_3, s)} = \frac{1}{1} \cdot a(\text{CO}_2) = \frac{P(\text{CO}_2)}{P^0} = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^0}{R \cdot T}\right).$$

Le problème requière donc la détermination de la valeur de ΔG_r^0 à $T = 850 \text{ °C}$.

La valeur de ΔH_r^0 à 850 °C peut être obtenue en considérant le cycle thermodynamique :



$$\Delta H_r^0(T = 1123 \text{ K}) = -q_1 + \Delta H_r^0(T = 298 \text{ K}) - q_2 - q_3$$

$$\text{avec : } q_1 = C_{p,m}(\text{CaCO}_3) \cdot \Delta T = 82,1 \cdot (1123 - 298) = 67,73 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$q_2 = C_{p,m}(\text{CaO}) \cdot \Delta T = 36,9 \cdot (298 - 1123) = -30,44 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$q_3 = C_{p,m}(\text{CO}_2) \cdot \Delta T = 43,2 \cdot (298 - 1123) = -35,64 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^0(T = 298 \text{ K}) = \Delta G_r^0(T = 298 \text{ K}) + 298 \cdot \Delta S_r^0(T = 298 \text{ K})$$

$$\Rightarrow \Delta H_r^0(T = 298 \text{ K}) = 130,0 + 298 \cdot 160,7 \times 10^{-3} = 177,89 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_r^0(T = 1123 \text{ K}) = -67,73 + 177,89 - (-30,44) - (-35,64) = \underline{176,24 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

On constate qu'en fait ΔH_r^0 ne varie que très peu ($\sim 1\%$) entre 298 K et 1123 K.

En considérant que $\Delta S_r^0(T = 1123 \text{ K}) = \Delta S_r^0(T = 298 \text{ K}) = 160,7 \text{ J mol}^{-1}$, on calcule:

$$\Delta G_r^0(T = 1123 \text{ K}) = \Delta H_r^0(T = 1123 \text{ K}) - 1123 \cdot \Delta S_r^0 = 176,24 - 1123 \cdot 160,7 \times 10^{-3}$$

$$\Delta G_r^0(T = 1123 \text{ K}) = \underline{-4,23 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

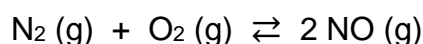
$\Delta G_r^0(T = 1123 \text{ K}) < 0 \Rightarrow$ La réaction de décarbonation devient spontanée à haute température.

$$\frac{P(\text{CO}_2)}{P^0} = K = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^0}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{4,23 \times 10^3}{8,315 \cdot 1123}\right) = 1,57$$

$$\Rightarrow P(\text{CO}_2) = K \cdot P^0 = 1,57 \cdot 1 \text{ bar} = \underline{\underline{1,57 \text{ bar}}}.$$

Problème 3 [10 points]

Le monoxyde d'azote NO est un polluant de l'air problématique pour la santé humaine et l'intégrité de la couche d'ozone stratosphérique. La source principale de ce gaz est une réaction se produisant dans les moteurs à explosion entre le diazote et le dioxygène, constituants de l'air. Après la combustion explosive de l'essence en présence d'air dans le cylindre du moteur, la température atteint $T = 2500 \text{ K}$. Dans ces conditions, le restant de dioxygène peut réagir avec le diazote selon l'équation :



- a) L'enthalpie libre standard de la réaction à $T = 2500 \text{ K}$ est $\Delta G_r^0 = + 184 \text{ kJ mol}^{-1}$. Écrire l'expression littérale du quotient réactionnel et calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre K à la même température. Comment cette constante varie-t-elle avec la pression totale existant dans le cylindre du moteur ?

$$Q = \frac{a(\text{NO})^2}{a(\text{N}_2) \cdot a(\text{O}_2)} = \frac{P(\text{NO})^2}{P(\text{N}_2) \cdot P(\text{O}_2)} .$$

$$K = \exp \left\{ \frac{-\Delta G_r^0}{R \cdot T} \right\} = \exp \left\{ \frac{-184 \times 10^3}{8,315 \cdot 2500} \right\} = \underline{\underline{1,43 \times 10^{-4}}} .$$

Q et K ne dépendent pas de la pression totale.

- b) Si la pression partielle $P_i (\text{N}_2)$ du diazote dans le cylindre à la fin de l'explosion et avant la réaction avec le dioxygène résiduel est de 80,0 atm, et sachant que 95 % du dioxygène de l'air a été consommé lors de la combustion de l'essence, calculer la pression partielle de NO qui se forme dans le cylindre du moteur. On rappelle que l'air contient 80 % de diazote et 20 % de dioxygène. Les autres gaz constituants de l'air sont négligés.

$$\text{Dans l'air, } P(\text{O}_2) = 0,2 \cdot P \text{ et } P(\text{N}_2) = 0,8 \cdot P \Rightarrow P(\text{O}_2) = \frac{0,2}{0,8} \cdot P(\text{N}_2) = 0,25 \cdot P(\text{N}_2) .$$

Après la combustion de l'essence, seul 5% de O_2 subsiste

$$\Rightarrow P(O_2) = 0,05 \cdot 0,25 \cdot P(N_2) = 0,0125 \cdot P(N_2) .$$

$$\text{Pour } P_i(N_2) = 80 \text{ atm} \Rightarrow P_i(O_2) = 0,0125 \cdot 80 = 1 \text{ atm} .$$

On peut alors établir un tableau d'avancement pour la réaction de formation de NO :

	$N_2 \text{ (g)}$	+	$O_2 \text{ (g)}$	\rightleftharpoons	2 NO (g)
P_i	80 atm		1 atm		0
ΔP	$-\epsilon$		$-\epsilon$		$+ 2\epsilon$
$P_{\text{éq.}}$	$80 - \epsilon$		$1 - \epsilon$		2ϵ

En introduisant les valeurs de $P_{\text{éq.}}$ dans l'expression de la constante d'équilibre, on obtient :

$$K = \frac{P_{\text{éq.}}(\text{NO})^2}{P_{\text{éq.}}(N_2) \cdot P_{\text{éq.}}(O_2)} = \frac{(2\epsilon)^2}{(80 - \epsilon) \cdot (1 - \epsilon)} = 1,43 \times 10^{-4}$$

$$\Rightarrow 4\epsilon^2 = K \cdot (80 - 80 \cdot \epsilon - \epsilon + \epsilon^2)$$

$$\Rightarrow \epsilon^2 \cdot (4 - K) + \epsilon \cdot 81 \cdot K - 80 \cdot K = 0$$

$$\Rightarrow \epsilon = \frac{-81 K \pm \sqrt{(81 K)^2 + 320 K \cdot (4 - K)}}{8 - 2 K}$$

En ignorant la solution négative $\Rightarrow \epsilon = 0,052 \text{ atm}$

$$\Rightarrow P_{\text{éq.}}(\text{CO}) = 2\epsilon = \underline{\underline{0,104 \text{ atm}}} .$$

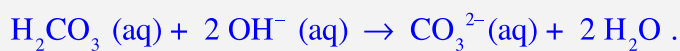
Problème 4 [33 points]

La quantité de dioxyde de carbone CO_2 dissout sous forme d'acide carbonique H_2CO_3 dans une eau minérale gazéifiée peut être déterminée par un titrage acide-base par différence : A 1,00 L d'eau minérale gazéifiée fraîchement ouverte à $T = 4^\circ\text{C}$, on ajoute 16,83 g d'hydroxyde de potassium KOH solide. L'excès de KOH n'ayant pas servi à neutraliser l'acide carbonique est titré ensuite classiquement par HCl à $T = 22^\circ\text{C}$.

Données : Acide carbonique H_2CO_3 : $K_{a1} = 4,27 \times 10^{-7}$; $K_{a2} = 4,79 \times 10^{-11}$. $T = 22^\circ\text{C}$.

a) Écrire l'équation de la réaction de neutralisation complète de H_2CO_3 par KOH.

Neutralisation des deux acidités de H_2CO_3 par KOH :



b) Le titrage d'un échantillon de 100,0 mL de la solution obtenue après ajout de KOH dans l'eau gazéifiée par une solution titrante de HCl 1,00 M aboutit à un premier point d'équivalence pour un volume $V_{\text{titr}} = 10,00 \text{ mL}$. Quels étaient la concentration analytique de H_2CO_3 dissout dans l'eau minérale d'origine et le pH de l'eau gazéifiée ? Expliciter et justifier toute approximation éventuellement utilisée.

Le point d'équivalence est obtenu après ajout d'un nombre de mol de titrant :

$$n_{\text{titr}} = V_{\text{titr}} \cdot c_{\text{titr}} = 10^{-2} \text{ L} \cdot 1,00 \text{ mol L}^{-1} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Le nombre de mol de KOH en excès encore présent dans l'échantillon est donc

$$n_{\text{ex}}(\text{KOH}) = n_{\text{titr}} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Le nombre de mol de KOH ajouté dans 1,00 L d'eau minérale était :

$$n(\text{KOH}) = m(\text{KOH}) / M(\text{KOH}) = 16,83 \text{ g} / 56,11 \text{ g mol}^{-1} = 0,300 \text{ mol}.$$

Dans l'échantillon de 100 mL, on avait donc au départ $n_i(\text{KOH}) = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Le nombre de mol de KOH qui a réagi lors de la neutralisation de l'acide carbonique est ainsi donné par la différence:

$$n_r(\text{KOH}) = n_i(\text{KOH}) - n_{ex}(\text{KOH}) = 3,00 \times 10^{-2} - 1,00 \times 10^{-2} = 2,00 \times 10^{-2}.$$

La stoechiométrie de la réaction de neutralisation de H_2CO_3 par KOH implique que

$$n_i(\text{H}_2\text{CO}_3) = n_r(\text{KOH}) / 2 = 2,00 \times 10^{-2} / 2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

La concentration analytique de l'acide carbonique dans l'échantillon était donc:

$$c_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = n_i(\text{H}_2\text{CO}_3) / V = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} / 0,100 \text{ L} = \underline{\underline{0,100 \text{ mol L}^{-1}}}.$$

Les deux constantes d'acidité de H_2CO_3 sont séparées par 4 ordres de grandeur.

Si on néglige la deuxième dissociation de l'acide, celui-ci peut être considéré comme un monoacide faible.

De plus, le critère $pc < \text{pK}_{a1} - 1$ avec $pc = 1,00$ et $\text{pK}_{a1} = 6,36$ est clairement vérifié.

On peut donc utiliser la formule approchée du pH d'un acide faiblement dissocié :

$$pH \approx 0,5 \cdot (\text{pK}_{a1} + pc) = 0,5 \cdot (6,36 + 1,00) = \underline{\underline{3,68}}.$$

- c) Calculer le pH de la solution titrée pour $V_{titr} = 0,0 \text{ mL}$; $10,0 \text{ mL}$; $15,0 \text{ mL}$; $20,0 \text{ mL}$; $25,0 \text{ mL}$; $30,0 \text{ mL}$ et $35,0 \text{ mL}$.

$V_{titr} = 0 \text{ mL} :$

La solution contient un excès de KOH à raison de $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et des ions carbonate.

Le pH est dicté par la base forte. En négligeant l'autoprotolyse de l'eau, on a :

$$pH = pK_e - pOH = 14 + \log \left(\frac{c(OH^-)}{c^0} \right) = 14 + (-1) = \underline{\underline{13,0}} .$$

$V_{titr} = 10 \text{ mL} :$

On a neutralisé tout le KOH en excès encore présent. La solution contient par contre des ions carbonate CO_3^{2-} dont la concentration est :

$$c = c_a(H_2CO_3) \cdot \frac{0,100}{0,100 + 0,010} = 0,100 \cdot \frac{0,100}{0,110} = 0,091 \text{ mol L}^{-1} .$$

Étant donné la grande différence entre les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} , on peut négliger la seconde protonation de CO_3^{2-} et considérer l'ion comme une monobase faible.

Le critère $pc < pK_{b1} - 1$ avec $pc = 1,04$ et $pK_{b1} = 14 - pK_{a2} = 14 - 10,32 = 3,68$ est rempli. On applique donc la formule approchée des bases faiblement protonées:

$$pH \approx 7 + 0,5 \cdot (pK_{a2} - pc) = \underline{\underline{11,64}} .$$

$V_{titr} = 15 \text{ mL} :$

On a neutralisé la moitié des ions CO_3^{2-} en HCO_3^- . On obtient donc une solution tampon dont le pH est donné par $pH = pK_{a2} = \underline{\underline{10,32}} .$

$V_{titr} = 20 \text{ mL} :$

On a achevé la neutralisation par HCl de tous les ions carbonate. La solution ne contient plus que l'amphotère HCO_3^- . Le pH de la solution est donné par la relation:

$$pH = 0,5 \cdot (pK_{a1} + pK_{a2}) = 0,5 \cdot (6,36 + 10,32) = \underline{\underline{8,34}} .$$

$V_{titr} = 25 \text{ mL} :$

On a neutralisé la moitié des ions HCO_3^- en H_2CO_3 . On obtient donc une nouvelle solution tampon dont le pH est donné par $pH = pK_{a1} = \underline{\underline{6,36}} .$

$$\underline{V_{\text{titr}} = 30 \text{ mL} :}$$

On a neutralisé la totalité des ions HCO_3^- . On se trouve en présence d'une solution de l'acide carbonique H_2CO_3 dont la concentration est :

$$c = c_a(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{0,100}{0,100 + 0,030} = 0,100 \cdot \frac{0,100}{0,130} = 0,077 \text{ mol L}^{-1}.$$

En utilisant les mêmes approximations que dans la partie (b), on calcule :

$$pH \approx 0,5 \cdot (pK_{a1} + pc) = 0,5 \cdot (6,36 + 1,11) = \underline{\underline{3,74}}.$$

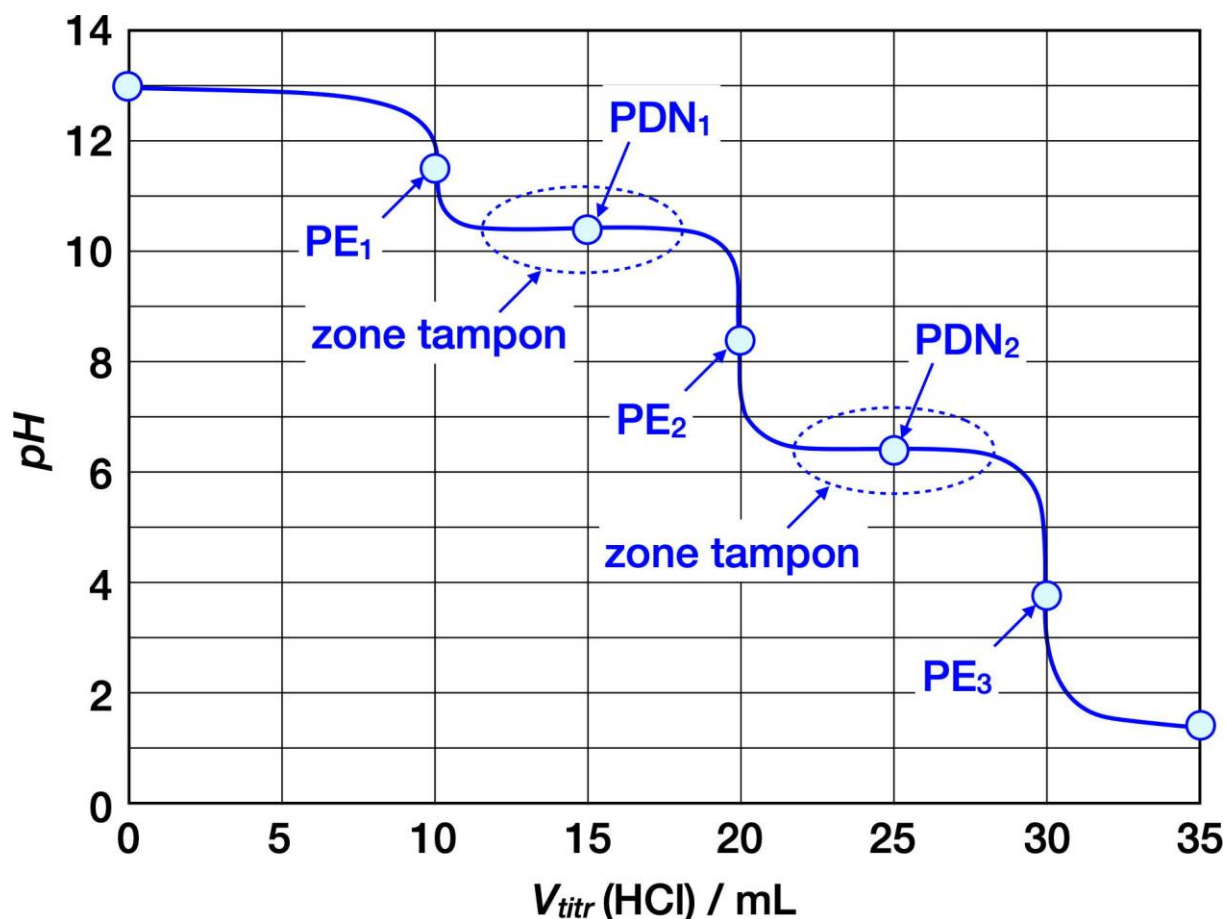
$$\underline{V_{\text{titr}} = 35,5 \text{ mL} :}$$

Toutes les bases ont été neutralisées. La solution ne contient plus qu'un excès de HCl et de l'acide carbonique H_2CO_3 . Le pH est dicté par l'acide fort de concentration

$$c(\text{HCl}) = n_{\text{titr}} / V_{\text{tot}} = V_{\text{titr}} \cdot c_{\text{titr}} / V_{\text{tot}} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00 / 0,135 = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$

En négligeant l'autoprotolyse de l'eau : $pH = pc = -\log(3,7 \times 10^{-2}) = \underline{\underline{1,43}}.$

- d) Reporter les sept points calculés dans la partie précédente sur le graphe ci-dessous et tracer aussi précisément que possible la courbe de titrage complète. Identifier clairement le(s) point(s) d'équivalence (PE), le(s) point(s) de demi-neutralisation (PDN) et les éventuelles zones où un effet tampon est attendu.

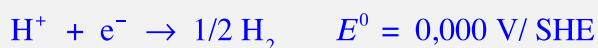
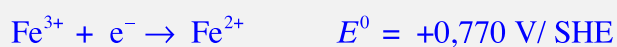


Problème 5 [12 points]

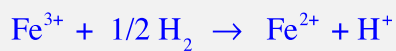
On considère une pile électrochimique constituée de deux compartiments reliés par un pont électrolytique à une température de 25 °C. Le premier compartiment est constitué d'une électrode de platine inerte plongeant dans une solution aqueuse contenant à la fois du sulfate ferreux, FeSO_4 , et du sulfate ferrique, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, avec $a(\text{Fe}^{2+}) = 0,150$ et $a(\text{Fe}^{3+}) = 0,855$. Le second compartiment comporte une électrode à hydrogène, alimentée par de l'hydrogène gazeux à une pression $P(\text{H}_2) = 1$ bar, et plongeant dans une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl . La force électromotrice de la pile est $\Delta E = 1,124$ V.

Données : $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,770$ V / SHE , $\mathcal{F} = 96\,485$ J V⁻¹ mol⁻¹

- a) Écrire les demi-réactions ayant lieu sur chacune des deux électrodes. Écrire la réaction d'oxydo-réduction globale décrivant le fonctionnement de la pile dans le sens spontané de gauche à droite et identifier l'anode et la cathode. Justifier les réponses.



$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) \Rightarrow$ Dans le sens spontané, l'équation globale de la pile sera:



L'électrode de platine dans la solution $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est donc la cathode (siège de la réduction), tandis que l'électrode à hydrogène constitue l'anode (siège de la réaction d'oxydation).

b) Quel est le potentiel E [V/ SHE] de l'électrode à hydrogène ?

Le pH de la solution de NH_4Cl n'est pas donné. L'électrode à hydrogène ne fonctionne donc pas *a priori* dans les conditions standard. Le potentiel de cette électrode doit être déterminé à partir du potentiel de l'autre électrode et de la force électromotrice de la pile:

$$\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \Rightarrow E_{\text{anode}} = E_{\text{cathode}} - \Delta E$$

$$E_{\text{cathode}} = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \frac{R \cdot T}{1 \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln \left\{ \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Fe}^{3+})} \right\}$$

$$E_{\text{cathode}} = 0,77 - \frac{8,315 \cdot 298,15}{96485} \cdot \ln \left\{ \frac{0,150}{0,855} \right\} = 0,815 \text{ V/ SHE}$$

$$E_{\text{anode}} = E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,815 \text{ V} - 1,124 \text{ V} = \underline{\underline{-0,309 \text{ V/ SHE}}}.$$

c) Quel est le pH de la solution de chlorure d'ammonium dans le second compartiment ?

Application de la loi de Nernst à l'électrode à hydrogène:

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{R \cdot T}{1 \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln \left\{ \frac{a(\text{H}_2)}{a(\text{H}^+)} \right\}$$

$$a(\text{H}_2) = P(\text{H}_2)/P^0 = 1 \text{ bar} / 1 \text{ bar} = 1$$

$$\Rightarrow E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{R \cdot T}{1 \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln \{a(\text{H}^+)\}$$

$$\Rightarrow \ln \{a(\text{H}^+)\} = \{E(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)\} \cdot \frac{\mathcal{F}}{R \cdot T}$$

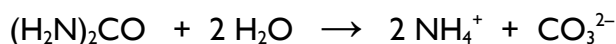
$$\Rightarrow \ln \{a(\text{H}^+)\} = (-0,309 - 0) \cdot \frac{96485}{8,315 \cdot 298,15} = -12,037$$

$$\Rightarrow a(\text{H}^+) = \exp(-12,033) = 5,92 \times 10^{-6}$$

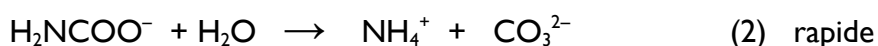
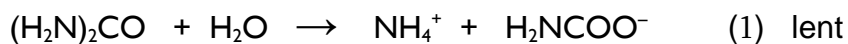
$$pH = -\log a(\text{H}^+) = -\log (5,92 \times 10^{-6}) = \underline{\underline{5,23}} .$$

Problème 6 [15 points]

En présence d'eau, l'urée se décompose en carbonate d'ammonium selon la réaction :



Le mécanisme de la réaction comprend deux étapes élémentaires :



- a) Exprimer la loi de vitesse de la réaction en justifiant la réponse. Quel est l'ordre global de la réaction ?

La loi de vitesse est donnée par la molécularité de l'étape élémentaire (1) cinétiquement déterminante (la plus lente) :

$$v = k \cdot [(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] .$$

La loi est d'ordre global 2 .

- b) En solution aqueuse diluée, la constante de vitesse de la décomposition de l'urée à $T = 350 \text{ K}$ est $k = 4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Quel est l'ordre apparent de la réaction ? Justifier la réponse à l'aide de deux arguments et exprimer la loi de vitesse effective de la réaction.

L'ordre apparent de la cinétique est 1 .

- a) La constante de vitesse k est donnée en unités s^{-1} , ce qui correspond à une loi de vitesse de premier ordre.
- b) L'eau, d'autre part, est ici le solvant. La concentration $[\text{H}_2\text{O}]$ est très grande par rapport à celle de l'urée. On peut considérer que $[\text{H}_2\text{O}]$ reste constante pendant la réaction. On aboutit donc à une loi de vitesse de pseudo-premier ordre :

$$v = k_2 \cdot [(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \underline{k \cdot [(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]} , \text{ avec } k = k_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}] .$$

- c) En solution aqueuse diluée, combien d'heures faut-il pour que 80 % de l'urée se soit décomposée ?

Loi de vitesse de premier ordre intégrée :

$$\ln [(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_t - \ln [(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_0 = -k' \cdot t$$

$$\Rightarrow t = \frac{1}{k'} \cdot \ln \left\{ \frac{[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_0}{[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_t} \right\} \quad \text{avec} \quad \frac{[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_0}{[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_t} = \frac{100}{100 - 80} = 5$$

$$\Rightarrow t = \frac{1}{4,0 \times 10^{-5}} \cdot \ln 5 = 40236 \text{ s} \Rightarrow t = \frac{40236 \text{ s}}{3600 \text{ s h}^{-1}} = \underline{\underline{11,18 \text{ h}}} .$$

- d) L'énergie d'activation de la réaction est $\Delta U^\ddagger = 166 \text{ kJ mol}^{-1}$. En admettant que cette valeur est indépendante de la température, calculer la constante de vitesse de la réaction et le temps de demi-réaction de l'urée à une température $T = 300 \text{ K}$.

Loi d'Arrhenius : $k = A \cdot \exp\left\{\frac{-\Delta U^\ddagger}{R \cdot T}\right\}$

Pour $T = 350 \text{ K}$: $A = \frac{k_{350}}{\exp\left\{\frac{-\Delta U^\ddagger}{R \cdot T}\right\}} = \frac{4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}{\exp\left\{\frac{-166 \times 10^3}{8,315 \cdot 350}\right\}} = 2,37 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}$

Pour $T = 300 \text{ K}$: $k_{300} = A \cdot \exp\left\{\frac{-\Delta U^\ddagger}{R \cdot T}\right\}$

$$k_{300} = 2,37 \times 10^{20} \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left\{\frac{-166 \times 10^3}{8,315 \cdot 300}\right\} = \underline{\underline{2,97 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}}}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{300}} = \frac{\ln 2}{2,97 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}} = \underline{\underline{2,33 \times 10^8 \text{ s} = 64'734 \text{ h} = 2'697 \text{ jours} = 7,4 \text{ ans}}}$$

- e) En présence de l'enzyme uréase, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à 300 K devient $k = 3,0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. On considère que le facteur de fréquence de la réaction est le même qu'en absence d'enzyme. Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction ? Calculer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction en présence d'uréase.

La constante de vitesse à $T = 300 \text{ K}$ augmente de 13 ordres de grandeur !

L'uréase semble donc être un catalyseur très efficace.

Loi d'Arrhenius : $k = A \cdot \exp\left\{\frac{-\Delta U^\ddagger}{R \cdot T}\right\} \Rightarrow \exp\left\{\frac{-\Delta U^\ddagger}{R \cdot T}\right\} = \frac{k}{A}$

$$\Rightarrow \Delta U^\ddagger = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{k}{A} \right) = -8,315 \cdot 300 \cdot \ln \left(\frac{2,97 \times 10^4 \text{ s}^{-1}}{2,37 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}} \right) = 91'338 \text{ J mol}^{-1}$$
$$\Rightarrow \underline{\underline{\Delta U^\ddagger = 91,3 \text{ kJ mol}^{-1}}}.$$

Fin de l'épreuve